

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

App. No. : 10/380,290 Confirmation No.: 2730
Applicant(s) : Spitzer-Keller, Valerie
Filed : August 10, 2005
TC/A.U. : 1755
Examiner : Hailey, Patricia L.
Title : PHOTOCATALYST AND PROCESS FOR PURIFYING GAS
EFFLUENT BY PHOTOCATALYTIC OXIDATION
Atty. Docket No. : C282 1040.US
Customer No. : 59554

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

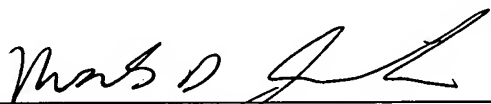
Sir:

Submitted herewith is the priority document for the above-identified application.

Applicants believe that no fee is required for this submission. However, should any fee be required, please charge such fee to Womble Carlyle, Deposit Account No. 09-0528.

Respectfully submitted,

Date: August 14, 2007


Susan E. Shaw McBee
Registration No.: 39,294
Mark D. Jenkins
Registration No. 59,566

Womble Carlyle Sandridge & Rice, PLLC
P.O. Box 7037
Atlanta, GA 30357-0037
Direct Phone: (703) 394-2274
Fax: (703) 790-2623
E-Mail: mjenkins@wcsr.com



d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 MAI 2007

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ


Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 190600

<p>REMISE DES PIÈCES</p> <p>DATE 29 OCT 2001</p> <p>LIEU 69 INPI LYON</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0113984</p> <p>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 29 OCT. 2001</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>PECHINEY Martin Peter SCHMIDT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06</p>	
<p>Vos références pour ce dossier (facultatif) BR 3441 - MPS/NP</p>			
<p>Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p>			
<p>2 NATURE DE LA DEMANDE</p> <p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p> <p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p> <p><i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____</p> <p><i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____</p> <p>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____</p>		<p>Cochez l'une des 4 cases suivantes</p>	
<p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>PHOTOCATALYSEUR ET PROCEDE DE PURIFICATION D'EFFLUENTS GAZEUX PAR PHOTOCATALYSE D'OXYDATION</p>			
<p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation _____ N° _____</p> <p>Date ____/____/____</p> <p>Pays ou organisation _____ N° _____</p> <p>Date ____/____/____</p> <p>Pays ou organisation _____ N° _____</p> <p>Date ____/____/____</p> <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
<p>5 DEMANDEUR</p> <p>Nom ou dénomination sociale</p> <p>Prénoms</p> <p>Forme juridique</p> <p>N° SIREN</p> <p>Code APE-NAF</p> <p>Adresse Rue</p> <p>Code postal et ville</p> <p>Pays</p> <p>Nationalité</p> <p>N° de téléphone (facultatif)</p> <p>N° de télécopie (facultatif)</p> <p>Adresse électronique (facultatif)</p>		<p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p> <p>SICAT</p> <p>S. A</p> <p>14 Avenue Hoche</p> <p>75008 PARIS</p> <p>FRANCE</p> <p>FRANCAISE</p>	

REMISE DES PIÈCES DATE 29 OCT 2001 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			BR 3441 - MPS/NP		
6 MANDATAIRE					
Nom			SCHMIDT		
Prénom			Martin Peter		
Cabinet ou Société			PECHINEY		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			PG10445 - LC004D		
Adresse		Rue	Immeuble "SIS" - 217 Cours Lafayette		
		Code postal et ville	69451	LYON CEDEX 06	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			04 72 83 49 20		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>					
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  A. CHAPELAIN		
Martin Peter SCHMIDT					

PHOTOCATALYSEUR ET PROCEDE DE PURIFICATION D'EFFLUENTS GAZEUX PAR PHOTOCATALYSE D'OXYDATION

5 **Domaine technique de l'invention**

La présente invention concerne la purification, à température ambiante, d'effluents contenant des composés organiques volatils (COV) par l'intermédiaire d'un semi-conducteur composite WO_3 - SiC/TiO_2 soumis à une irradiation. Le photocatalyseur
10 ainsi constitué est illuminé par une radiation, dont la longueur d'onde est au moins en partie inférieure à 400 nm. L'oxydation photocatalytique des polluants aboutit à une minéralisation totale en CO_2 et H_2O .

Etat de la technique

15

Les composés organiques volatils (COV) sont utilisés ou produits dans de nombreuses activités industrielles et domestiques. De ce fait, on les trouve dans les sols, les eaux ainsi que dans l'atmosphère. Cela pose plusieurs problèmes d'environnement et de santé publique. D'abord, certains COV sont considérés comme une nuisance olfactive. Puis,
20 une grande partie des COV est considérée comme étant cancérigène ou mutagène. Et finalement, l'émission des COV dans l'atmosphère est liée à la possible production photochimique d'oxydants à travers la réaction impliquant les COV et les NO_x en présence de lumière. Ainsi, ces réactions mènent à une augmentation de l'ozone troposphérique, qui est toxique pour les humains, dégrade les récoltes et est impliqué
25 dans la formation de pluies acides. Certains COV sont également impliqués dans la diminution de la couche d'ozone stratosphérique et sont susceptibles de contribuer au réchauffement global de la planète. Etant donné qu'un grand nombre de ces COV peut être oxydé, la catalyse hétérogène d'oxydation peut être utilisée pour les détruire dans les effluents. Mais, en général, ces catalyseurs opèrent à températures élevées, ce qui
30 présente des inconvénients car il faut prévoir des dispositifs de chauffage et de

régulation de température. Il serait plus simple de pouvoir conduire les réactions à la température ambiante.

Pour pouvoir détruire les COV à la température ambiante, l'oxydation photocatalytique de composés organiques en phase gaz, utilisant des catalyseurs à base de TiO_2 , couplé ou non avec d'autres semiconducteurs, a été envisagée. A titre d'exemple, l'oxydation photocatalytique d'acétone avec un catalyseur de TiO_2 pur ou un catalyseur mixte $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ à 77 °C, préparé sous forme de couche mince par un procédé sol-gel, a été décrite par M.E. Zorn et al. dans l'article « Photocatalytic oxidation of acetone vapor on $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ thin films », paru dans la revue Applied Catalysis B : Environmental, vol. 23, p. 1 – 8 (1999). Des photocatalyseurs de type TiO_2 / Pt ont été utilisés pour décomposer l'éthanol à une température de l'ordre de 200 °C (voir J.C. Kennedy et A.K. Datye, Journal of Catalysis, vol 179, p. 375 – 389 (1998). Un photocatalyseur mixte de type $\text{TiO}_2 / \text{CdS}$ a été essayé pour la décomposition du phénol, du 2-chlorophénol et du pentachlorophénol en phase liquide (voir N. Serpone et al., « Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol : chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors », Journal of Photchemistry and Photobiology A : Chemistry, vol 85, p. 247 – 255 (1995)). La demande de brevet allemand DE 40 23 995 A1 décrit des photocatalyseurs semiconducteurs à base d'oxyde de titane, titanate ou oxyde de zinc, éventuellement recouverts de métaux tels que Pt, Pd, Ir, Rh, Rn, Os, Zn ou Ba. Ce document propose l'utilisation de ces photocatalyseurs pour purifier l'air à l'intérieur de voitures.

Le principal intérêt de la photocatalyse est que l'énergie nécessaire pour les réactions d'oxydation est fournie par absorption directe de lumière plutôt que par chauffage thermique. Les photocatalyseurs utilisés à cette fin sont des semi-conducteurs ayant une bande interdite (gap optique) typiquement comprise entre environ 3 et environ 4 eV correspondant à une irradiation lumineuse dans la région spectrale du proche UV.

30

En général, les réactions photocatalytiques sur TiO_2 sont des réactions d'oxydo-réduction et comportent plusieurs étapes principales :

- Adsorption des réactifs, et notamment du polluant organique ;
- Production de paires électrons – trous par absorption de photons issus de l'irradiation UV ;
- Séparation spatiale des paires électrons – trous et migration à la surface du photocatalyseur ;
- Réactions rédox des électrons et trous avec les espèces adsorbées en surface : réduction d'un accepteur d'électrons par l'électron, oxydation d'un donneur d'électrons par le trou ;
- Désorption des produits de réaction.

10

Le plus souvent, l'accepteur d'électrons qui est réduit par l'électron est l'oxygène. Les trous peuvent se combiner directement avec les COV. Mais l'oxydation photocatalytique des COV peut aussi procéder par l'intermédiaire de radicaux, tels que OH et O.

15

La photocatalyse hétérogène utilisant des catalyseurs à base de TiO_2 possède plusieurs avantages :

- i) le TiO_2 est relativement bon marché,
- ii) il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs (autres que l'air et le COV),
- 20 iii) le procédé peut être conduit à température ambiante et pression atmosphérique,
- iv) en général les produits de réactions se résument à CO_2 et H_2O .

Mais les photocatalyseurs à base de TiO_2 souffrent aussi de plusieurs inconvénients, exposés ci-dessous.

25

Problème posé

L'activité du photocatalyseur selon l'état de la technique est limitée par le rendement du processus photocatalytique lui-même, ainsi que par l'adsorption trop importante de produits de réaction tel que le CO_2 ou d'éventuels produits intermédiaires d'oxydation

30

qui peuvent bloquer une partie des sites actifs, ce qui conduit à la dégradation de l'activité du catalyseur.

Par ailleurs, l'utilisation d'un photocatalyseur selon l'état de la technique ne conduit pas toujours à une minéralisation complète des COV : Avec les photocatalyseurs connus à base de TiO_2 , on observe, notamment lorsque la concentration en COV est élevée, la formation de produits d'oxydation partielle, dont certains sont toxiques.

Le problème auquel essaye de répondre la présente invention est donc de proposer un photocatalyseur à base de TiO_2 , à rendement amélioré et stable, pour la destruction par oxydation de composés organiques volatils dans les effluents gazeux.

Objets de l'invention

La demanderesse a trouvé que l'utilisation d'une nouvelle formulation de photocatalyseur à base de semi-conducteurs composites de type $\text{WO}_3 - \text{SiC}/\text{TiO}_2$ permet d'améliorer les phénomènes d'adsorption de réactifs, de désorption des produits et de séparation spatiale des paires électrons – trous. Ainsi, l'activité photocatalytique se trouve augmentée et stabilisée par rapport aux photocatalyseurs à base de TiO_2 connus.

Un premier objet de la présente invention est constitué par un photocatalyseur à base d'au moins deux composés semiconducteurs couplés, caractérisé par le fait que l'un desdits semiconducteurs est le dioxyde de titane TiO_2 , et l'autre est le carbure de silicium, SiC , et par le fait qu'il contient en plus du trioxyde de tungstène, WO_3 .

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé d'élaboration d'un photocatalyseur $\text{WO}_3 - \text{SiC} / \text{TiO}_2$ en deux étapes, une première étape de dépôt simultané du TiO_2 et du SiC sur un support, et une deuxième étape d'impregnation dudit dépôt par une solution comprenant au moins un précurseur de WO_3 . Ledit précurseur est ensuite transformé en WO_3 par calcination.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation dudit photocatalyseur dans un procédé de purification par oxydation photocatalytique d'effluents gazeux contenant des composés organiques volatils.

- 5 Un quatrième objet est constitué par un dispositif pour la purification d'effluents gazeux contenant des composés organiques volatils à l'aide desdits photocatalyseurs, ledit dispositif comprenant au moins :
- un réacteur comprenant le photocatalyseur selon l'invention ;
 - une source de rayonnement ultraviolet ;
- 10 ▪ un moyen d'adduction de l'effluent gazeux à purifier ;
- un moyen d'évacuation des produits réactionnels.

Description des figures

15

La figure 1 est un schéma du réacteur utilisé pour les essais. Les repères suivants sont utilisés :

Arrivée principale d'air	1
Répartiteur	2
Voie air sec	3
Voie air humide	4
Voie COV	5
Saturateur contenant le polluant liquide	6
Bulleur contenant de l'eau liquide	7
Mélangeur	8
Réacteur photocatalytique	9
Lampe à rayons ultraviolets	10
Microchromatographe en phase gazeuse	11
Vannes	12

Un troisième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation dudit photocatalyseur dans un procédé de purification par oxydation photocatalytique d'effluents gazeux contenant des composés organiques volatils.

5

10

Description des figures

15

La figure 1 est un schéma du réacteur utilisé pour les essais. Les repères suivants sont utilisés :

Arrivée principale d'air	1
Répartiteur	2
Voie air sec	3
Voie air humide	4
Voie COV	5
Saturateur contenant le polluant liquide	6
Bulleur contenant de l'eau liquide	7
Mélangeur	8
Réacteur photocatalytique	9
Lampe à rayons ultraviolets	10
Microchromatographe en phase gazeuse	11
Vannes	12

Les figures 2 à 10 sont relatives à des essais. Elles montrent en ordonnée le taux de conversion (en pourcent) du composé organique volatil choisi, et en abscisse la durée de l'essai (en secondes pour les figures 2 à 9, et en heures pour la figure 10), pour différentes formulations de photocatalyseurs selon l'invention ou selon l'état de la technique.

Description détaillée de l'invention

10 Le photocatalyseur selon l'invention comprend au moins deux composés semiconducteurs couplés. Leur bande interdite (gap optique) se situe préférentiellement entre 3,0 et 3,2 eV. L'un desdits semiconducteurs est le dioxyde de titane, l'autre le SiC. La caractéristique essentielle du photocatalyseur selon l'invention est qu'il contient en plus du trioxyde de tungstène.

15

Dans une variante avantageuse de l'invention, le photocatalyseur selon l'invention contient entre 10 et 60 %, et préférentiellement entre 15 et 25 % de SiC (pourcentages massiques). Dans une autre variante avantageuse, il contient une quantité de WO_3 correspondant à 10 à 50 % d'une monocouche théorique sur les grains de TiO_2 . Ledit

20 TiO_2 a avantageusement une surface spécifique BET comprise entre 40 et 60 m^2/g , et contient entre 1 et 5 %, et préférentiellement entre 1,5 et 4 % de WO_3 (pourcentages massiques).

Le photocatalyseur selon l'invention peut être préparé par un procédé en deux étapes :

25 Procédé d'élaboration d'un photocatalyseur mixte WO_3 - SiC/ TiO_2 , comprenant au moins une première étape au cours de laquelle on dépose simultanément le TiO_2 et le SiC sur un support, et une deuxième étape au cours de laquelle on impregne le dépôt de SiC / TiO_2 d'une solution d'un précurseur du WO_3 . Ce procédé constitue le deuxième objet de la présente invention.

30

La première étape dudit procédé consiste à déposer simultanément le TiO_2 et le SiC. On prépare au cours cette première étape une première suspension à partir de poudre de

TiO₂ et une deuxième suspension à partir d'une poudre de SiC, on mélange les deux suspensions, on les verse sur un support, et on fait évaporer le solvant. A titre d'exemple, comme poudre de TiO₂, une poudre commerciale avec une surface spécifique BET de l'ordre de 50 m²/g convient.

5

Le carbure de silicium peut être choisi parmi différents matériaux de SiC, et notamment ceux présentant une surface spécifique mesurée par BET comprise entre 1 et 600 m²/g. La demanderesse a constaté qu'un SiC avec une surface spécifique entre 10 et 100 m²/g, et plus particulièrement entre 20 et 50 m²/g, donne de bons résultats. De tels matériaux
10 peuvent être préparés par exemple selon les méthodes de synthèse décrites dans les brevets suivants : EP 0 313 480, EP 0 440 569, US 5,217,930, EP 0 511 919, EP 0 543 751 et EP 0 543 752. Selon ces méthodes, on peut synthétiser des matériaux de tailles et formes variées, c'est à dire sous forme de bâtonnets, de monolithes, d'extrudés, de grains ou de tubes. Ces types de SiC donnent de bons résultats, mais d'autres formes de
15 SiC peuvent également être utilisées dans le cadre de la présente invention.

On prélève et mélange les volumes désirés de chacune des deux suspensions. Avantageusement, la quantité de TiO₂ déposée est choisie de façon à obtenir un recouvrement théorique de 1 mg/cm² sur le support. On verse la suspension ainsi
20 préparée sur le support et répartit l'ensemble de façon homogène en chauffant jusqu'à évaporation complète de l'eau. Il est préférable de sécher à l'étuve à 120°C pendant 30 minutes. Dans un mode de réalisation préféré, le support est une paroi intérieure du réacteur dans lequel on utilise le photocatalyseur.

25 Au cours de la deuxième étape dudit procédé, on imprègne le dépôt de TiO₂ / SiC d'une solution comprenant au moins un précurseur du WO₃. Cela peut être fait avec une solution aqueuse du sel précurseur (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁.5H₂O.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le protocole d'imprégnation
30 ainsi que le chauffage jusqu'à évaporation de la solution est le même que pour la première étape, y compris le séchage à l'étuve à 120°C pendant 30 minutes. Ensuite, on

calcine sous air à une température comprise entre 300 et 500 °C, par exemple 420°C, pendant environ 1 h.

Le matériau du réacteur importe peu dans le cadre de la présente invention, à condition qu'il soit inerte. On peut utiliser par exemple des tubes en polypropylène, en fibre de carbone ou en fibre de verre, ou encore du verre ou du quartz. L'utilisation d'un matériau transparent au rayonnement ultraviolet (le quartz par exemple) est avantageuse lorsque la source de rayonnement UV se trouve à l'extérieur du réacteur, ou lorsque l'on utilise la lumière du soleil. Mais on peut aussi envisager un autre moyen pour faire passer le rayonnement, tel qu'une fenêtre en matériau transparent aux rayons ultraviolets.

Le photocatalyseur selon l'invention peut être utilisé dans un procédé de purification par oxydation photocatalytique d'effluents contenant des composés organiques volatils. Ce procédé comprend :

- a) l'introduction des effluents gazeux dans un réacteur contenant un photocatalyseur selon l'invention ;
- b) l'irradiation dudit photocatalyseur avec un rayonnement dont au moins une partie de la puissance lumineuse est émise avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm et préférentiellement inférieure à 360 nm, de façon à ce qu'au moins une partie des composés organiques volatils contenus dans lesdits effluents est décomposée par oxydation ;
- c) la sortie du mélange réactionnel gazeux du réacteur.

L'oxydation photocatalytique des composés organiques volatils (COV) est effectuée avantageusement comme un procédé continu à température ambiante, et à pression atmosphérique. Cela permet d'utiliser le photocatalyseur selon l'invention directement avec des effluents, par exemple industriels, agricoles ou domestiques, sans aucun prétraitement particulier.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend l'ajout d'oxygène et / ou de la vapeur d'eau avant leur introduction dans le réacteur, ou l'introduction simultanée d'oxygène et / ou de vapeur d'eau dans le réacteur.

- 5 Les effluents introduits dans le réacteur peuvent être issus directement de procédés industriels, agricoles ou domestiques, ou résulter d'un prétraitement de tels effluents. Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on introduit des effluents industriels, agricoles ou domestiques qui contiennent déjà une teneur suffisante d'oxygène et de vapeur d'eau, sans aucun ajout.

10

Un dispositif pour la purification d'effluents contenant des composés organiques volatils utilisable dans le cadre de la présente invention comprend au moins :

- un réacteur comprenant le photocatalyseur selon l'invention ;
- une source de rayonnement ultraviolet ;
- 15 ▪ un moyen d'adduction de l'effluent gazeux à purifier ;
- un moyen d'évacuation des produits réactionnels.

La source de rayonnement UV se présente avantageusement sous forme d'une ou plusieurs lampes UV tubulaires émettant un rayonnement caractérisé par le fait qu'au moins une partie de sa puissance lumineuse est émise avec une longueur d'onde

20 inférieure à 400 nm et préférentiellement inférieure à 360 nm.

Dans un mode de réalisation préféré, le photocatalyseur est déposé sur la paroi éclairée du réacteur photocatalytique, et la lampe UV est disposée à l'intérieur du réacteur photocatalytique. L'effluent gazeux circule de façon tangentielle entre la paroi externe

25 des tubes UV et interne du réacteur. L'intervalle entre ces deux parois est ajusté de façon à optimiser le contact entre le flux gazeux et la surface du catalyseur tout en minimisant la perte de charge.

Un réacteur de type annulaire, coaxial, avec la lampe UV disposée à l'intérieur,

30 convient à la réalisation de la présente invention, mais ce mode de réalisation ne limite pas la présente invention. Différentes géométries et configurations de réacteurs peuvent

être envisagées. De même, le photocatalyseur selon l'invention peut être déposé sur différents supports.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la puissance lumineuse est au moins en partie fournie par le rayonnement du soleil. Dans ce cas, le réacteur peut alors ne pas disposer d'une source technique de rayonnement UV, telle qu'une lampe appropriée, la source du rayonnement UV étant le soleil. Dans ce cas (ainsi que dans le cas où la source technique de rayonnement UV se situe à l'extérieure du réacteur), le réacteur photocatalytique doit être pourvu d'un moyen pour faire passer ce rayonnement solaire ; ce moyen peut être une fenêtre en matériau transparent approprié qui laisse passer la lumière du soleil, ou le réacteur peut être construit en utilisant un tel matériau transparent approprié. Lorsque l'on utilise la lumière du soleil, cette lumière peut être concentrée et / ou focalisée à l'aide de dispositifs optiques connus de l'homme du métier.

Selon les constatations de la demanderesse, pour assurer une décomposition optimale d'effluents contenant des composés organiques volatils, il est avantageux d'ajuster la composition chimique du photocatalyseur en fonction de la nature, et notamment en fonction de sa polarité, de la principale molécule organique que l'on veut détruire, ainsi qu'en fonction de la surface spécifique du TiO_2 utilisé. Pour la plupart des COV, tels que la méthyléthylcétone, une teneur en WO_3 comprise entre 1,0 % et 5,0 % (pourcentages massiques) convient. Cette teneur optimale peut être déterminée par l'homme du métier à l'aide d'une simple expérimentation de routine ; un TiO_2 avec une grande surface spécifique nécessitera une teneur en WO_3 plus élevée qu'un TiO_2 avec une faible surface spécifique. Une teneur trop élevée en WO_3 risque de masquer le TiO_2 , ce qui diminue l'efficacité du catalyseur, car une partie de la lumière est absorbée par le WO_3 .

A titre d'exemple, pour un TiO_2 avec une surface spécifique BET de $50 \text{ m}^2 / \text{g}$, étant donné que pour WO_3 , la monocouche théorique correspond en moyenne à $0,21 \text{ g} / 100 \text{ m}^2$ de support (voir Y.C. Xie, Y.Q. Tang, dans *Advances in Catalysis*, vol. 37, page 1

(1990)), la teneur optimale en WO_3 comprise entre 0,1 % et 5,0 % correspond donc à environ 10 à 50 % de la monocouche théorique.

5 La teneur optimale en SiC, qui est toutefois moins critique, et le type de SiC utilisé au départ peuvent également être déterminés à l'aide d'une simple expérimentation de routine.

10 Le procédé peut être utilisé pour la purification d'effluents industriels, agricoles ou domestiques. A titre d'exemple, des effluents gazeux issus d'une tannerie, qui représentent une nuisance olfactive certaine, ont été traités avec succès avec le procédé selon l'invention. Dans ces effluents, les principaux COV étaient la méthyléthylcétone et l'acétate de butyle. Ce traitement était effectué à la température ambiante et à pression ambiante, ce qui est avantageux car le réacteur peut ainsi être d'une conception très simple et robuste.

15 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples, qui n'ont toutefois pas de caractère limitatif.

Exemples

Dans ces exemples, tous les pourcentages qui concernent la composition chimique du photocatalyseur sont des pourcentages massiques.

5

Un schéma du réacteur utilisé pour les essais est montré sur la figure 1. Le réacteur photocatalytique (9) était de type annulaire. La source de rayonnement ultraviolet (10) était une lampe tubulaire montée de manière coaxiale à l'intérieur du réacteur ; la longueur d'onde du rayonnement était centrée sur 350 à 360 nm.

10

L'arrivée principale d'air (1) se divise en trois voies grâce à un répartiteur (2). Le débit de chacune des trois voies, air sec (3), air humide (4) et COV (5), est fixé par l'intermédiaire d'un débitmètre massique. L'air est saturé en vapeur d'eau et en COV en traversant un bulleur contenant de l'eau liquide (7) et en COV grâce à un saturateur
15 contenant le polluant liquide (6). Après avoir fixé les débits sur chaque voie et par conséquent les concentrations en COV et le taux d'humidité relatif, l'ensemble passe au travers d'un mélangeur (8). Grâce aux vannes (12), le mélange réactionnel peut ensuite être orienté soit sur le catalyseur (9) irradié par le rayonnement UV (10), suivi d'un microchromatographe en phase gaz (11) pour analyse des produits de réaction, soit
20 directement sur le microchromatographe pour analyse de la composition gazeuse initiale.

Différentes formulations du catalyseur $\text{WO}_3 - \text{SiC}/\text{TiO}_2$ ont été testées, en faisant varier leurs compositions relatives en WO_3 et en SiC. Le SiC a été extrudé, lavé, étuvé, calciné
25 à 700°C puis broyé. Le TiO_2 utilisé était une poudre commerciale (fournisseur : société Prolabo) et le SiC a été obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP 0 543 751 A1, dont l'invention permet de synthétiser des carbures métalliques et de silicium de haute surface spécifique en faisant réagir un oxyde volatil du silicium, SiO avec du carbone à haute surface spécifique à une température comprise entre 900 et
30 1400°C sous balayage d'un gaz inerte.

Différentes expériences, référencées 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 ont été menées, toutes pour des teneurs en humidité de 50%. Le composé organique volatil de référence a été la méthyléthylcétone (MEK) à raison de 1500 ppm (ppm massiques). Les essais ont été effectués sous mélange réactionnel continu pour des durées comprises entre 40 min et 5 18 heures.

Les expériences 1, 2, 3 et 4 sont relatives à l'influence de la nature des différents matériaux, TiO_2 , WO_3 et SiC.

L'expérience 1 a été effectuée sur le catalyseur TiO_2 seul (figure 2).

10 L'expérience 2 a été effectuée sur la catalyseur 3.6% WO_3/TiO_2 (figure 3).

L'expérience 3 a été effectuée sur le catalyseur 20% SiC/ TiO_2 (figure 4).

L'expérience 4 a été effectuée sur le catalyseur 1% WO_3 - 20% SiC/ TiO_2 (figure 5).

Les expériences 5, 6 et 7 étudient l'influence de la teneur en oxyde de tungstène.

15 L'expérience 5 a été effectuée sur le catalyseur 2% WO_3 - 20% SiC/ TiO_2 (figure 6).

L'expérience 6 a été réalisée sur le catalyseur 3.5% WO_3 - 20% SiC/ TiO_2 (figure 7).

L'expérience 7 a été réalisée sur le catalyseur 4.7% WO_3 - 20% SiC/ TiO_2 (figure 8).

20 L'expérience 8 est relative à l'influence de la teneur en SiC. Elle a été réalisée sur le catalyseur 3.6% WO_3 - 30% SiC/ TiO_2 (figure 9).

L'expérience 9 représente une étude de stabilité du catalyseur composite sous mélange réactionnel. Elle a été réalisée sur le catalyseur 3.5% WO_3 - 20% SiC/ TiO_2 (figure 10) après plus de 18 heures sous mélange réactionnel.

25 Bien que la conversion initiale soit d'environ 60% sur le TiO_2 seul (figure 2), ce catalyseur n'est pas très efficace pour la destruction du polluant, puisqu'il se désactive assez rapidement en fonction du temps sous mélange réactionnel, pour arriver à des taux de conversion se situant aux alentours de 10 %. L'ajout de 3.6% de WO_3 au TiO_2 n'améliore pas le comportement photocatalytique du système (figure 3). L'utilisation du
30 catalyseur semi-conducteur composite, 20% SiC/ TiO_2 , conduit à une légère amélioration par rapport au TiO_2 seul (expérience 3, figure 4) puisqu'on arrive à des taux de conversion d'environ 20% après environ 1000 à 2000 secondes. Par contre,

l'addition de WO_3 et de SiC à TiO_2 (figures 5, 6, 7, 8, et 9) résulte en une augmentation considérable des propriétés de photooxydation du COV, dépendant de la teneur en WO_3 et en SiC. On constate que le pourcentage massique de SiC optimal est de 20% et celui de WO_3 est de 3.5%. Ainsi, la formulation optimale du photocatalyseur pour
5 décomposer la méthyléthylcétone est 3.5% WO_3 – 20% SiC/ TiO_2 . Dans ces conditions, après trois minutes de mise en régime, on transforme 80% du polluant en CO_2 et H_2O . En augmentant les proportions relatives de SiC et de WO_3 , on diminue cette activité. L'expérience 9 (figure 10) représente le comportement du catalyseur 3.5% WO_3 – 20% SiC/ TiO_2 sous flux continu de méthyléthylcétone pendant plus de 18 heures. On observe
10 qu'il n'y a aucune désactivation du catalyseur, ce qui correspond à une importante amélioration par rapport à l'état de la technique.

Des essais complémentaires, effectués dans les mêmes conditions que les précédents, ont permis de montrer qu'un photocatalyseur avec 50 % de SiC et 3,4 % de WO_3 donne
15 un taux de conversion sur environ 2 000 secondes de l'ordre de 40 %, et un photocatalyseur avec 8 % de SiC et 3,5 % de WO_3 donne un résultat sensiblement égal à celui observé lors de l'expérience 3.

Revendications

- 1) Photocatalyseur à base d'au moins deux composés semiconducteurs couplés, caractérisé par le fait que l'un desdits semiconducteurs est le dioxyde de titane TiO_2 , et
5 l'autre est le carbure de silicium, SiC , et par le fait qu'il contient en plus du trioxyde de tungstène, WO_3 .
- 2) Photocatalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient entre 10 et 60 %, et préférentiellement entre 15 et 25 % de SiC (pourcentages massiques).
- 10 3) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient une quantité de WO_3 correspondant à 10 à 50 % d'une monocouche théorique par rapport à la surface spécifique BET des grains de TiO_2 .
- 15 4) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient du TiO_2 avec une surface spécifique BET comprise entre 40 et 60, et en ce qu'il contient entre 1 et 5 %, et préférentiellement entre 1,5 et 4 % de WO_3 (pourcentages massiques).
- 20 5) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient du SiC avec une surface spécifique BET comprise entre 1 et $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ et préférentiellement entre 10 et $100 \text{ m}^2 / \text{g}$.
- 25 6) Procédé d'élaboration d'un photocatalyseur mixte WO_3 - SiC/TiO_2 , comprenant au moins une première étape au cours de laquelle on dépose simultanément le TiO_2 et le SiC sur un support, et une deuxième étape au cours de laquelle on impregne le dépôt de $\text{SiC} / \text{TiO}_2$ d'une solution contenant au moins un précurseur du WO_3 .
- 30 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on prépare au cours de la première étape une première suspension à partir de poudre de TiO_2 et une deuxième suspension à partir d'une poudre de SiC , on mélange les deux suspensions, on les verse sur un support, et on fait évaporer le solvant.

Revendications

- 1) Photocatalyseur à base d'au moins deux composés semiconducteurs couplés, caractérisé par le fait que l'un desdits semiconducteurs est le dioxyde de titane TiO_2 , et
5 l'autre est le carbure de silicium, SiC , et par le fait qu'il contient en plus du trioxyde de tungstène, WO_3 .
- 2) Photocatalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient entre 10 et 60 %, et préférentiellement entre 15 et 25 % de SiC (pourcentages massiques).
- 10 3) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient une quantité de WO_3 correspondant à 10 à 50 % d'une monocouche théorique par rapport à la surface spécifique BET des grains de TiO_2 .
- 15 4) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient du TiO_2 avec une surface spécifique BET comprise entre 40 et 60 m^2/g , et en ce qu'il contient entre 1 et 5 %, et préférentiellement entre 1,5 et 4 % de WO_3 (pourcentages massiques).
- 20 5) Photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient du SiC avec une surface spécifique BET comprise entre 1 et 600 m^2/g et préférentiellement entre 10 et 100 m^2/g .
- 6) Procédé d'élaboration d'un photocatalyseur mixte WO_3 - SiC/TiO_2 , comprenant au
25 moins une première étape au cours de laquelle on dépose simultanément le TiO_2 et le SiC sur un support, et une deuxième étape au cours de laquelle on impregne le dépôt de SiC/TiO_2 d'une solution contenant au moins un précurseur du WO_3 .
- 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on prépare au cours de la
30 première étape une première suspension à partir de poudre de TiO_2 et une deuxième suspension à partir d'une poudre de SiC , on mélange les deux suspensions, on les verse sur un support, et on fait évaporer le solvant.

- 8) Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que la solution du précurseur de WO_3 est une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 5 9) Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en plus une troisième étape, au cours de la quelle on effectue une calcination à une température préférentiellement comprise entre 300 et 500 °C.
- 10 10) Utilisation d'un photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un procédé de purification d'effluents contenant des composés organiques volatiles par oxydation photocatalytique, ledit procédé comprenant :
- a) l'introduction des effluents dans un réacteur contenant ledit photocatalyseur ;
- b) l'irradiation du photocatalyseur avec un rayonnement ultraviolet, de façon à ce qu'au moins une partie des composés organiques volatils contenus dans lesdits
- 15 effluents soit décomposée par oxydation ;
- c) la sortie du mélange réactionnel gazeux du réacteur.
- 11) Procédé de purification d'effluents contenant des composés organiques volatils par oxydation photocatalytique, comprenant :
- 20 a) l'introduction des effluents dans un réacteur contenant le photocatalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 ;
- b) l'irradiation dudit photocatalyseur avec un rayonnement ultraviolet, de façon à ce qu'au moins une partie des composés organiques volatils contenus dans lesdits effluents soit décomposée par oxydation ;
- 25 c) la sortie du mélange réactionnel gazeux du réacteur.
- 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le procédé est conduit à la température ambiante.
- 30 13) Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le procédé est conduit à la pression normale.

- 8) Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que la solution du précurseur de WO_3 est une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 5 9) Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en plus une troisième étape, au cours de laquelle on effectue une calcination à une température préférentiellement comprise entre 300 et 500 °C.
- 10 10) Utilisation d'un photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un procédé de purification d'effluents contenant des composés organiques volatiles par oxydation photocatalytique, ledit procédé comprenant :
- a) l'introduction des effluents dans un réacteur contenant ledit photocatalyseur ;
 - b) l'irradiation du photocatalyseur par un rayonnement dont au moins une partie de la puissance lumineuse est émise avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm et
15 préférentiellement inférieure à 360 nm, de façon à ce qu'au moins une partie des composés organiques volatils contenus dans lesdits effluents soit décomposée par oxydation ;
 - c) la sortie du mélange réactionnel gazeux du réacteur.
- 20 11) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit procédé est conduit à la température ambiante.
- 12) Utilisation selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que ledit procédé est conduit à la pression normale.
- 25 13) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que ladite puissance lumineuse provient au moins en partie du rayonnement solaire.

- 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'au moins une partie de la puissance lumineuse est émise avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm et préférentiellement inférieure à 360 nm.
- 5 15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la puissance lumineuse provient au moins en partie du rayonnement solaire.
- 16) Dispositif pour la purification d'effluents contenant des composés organiques volatils, comprenant au moins :
- 10 a) un réacteur comprenant le photocatalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ;
b) une source de rayonnement ultraviolet ;
c) un moyen d'adduction de l'effluent gazeux à purifier ;
d) un moyen d'évacuation des produits réactionnels.
- 15 17) Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la source de rayonnement ultraviolet se situe à l'intérieur du réacteur.
- 18) Dispositif selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que le
20 photocatalyseur est appliqué sur au moins une partie de la paroi interne du réacteur.
- 19) Dispositif selon l'une des revendications 16 ou 18, dans lequel l'énergie lumineuse est fournie, au moins en partie, par le rayonnement solaire.

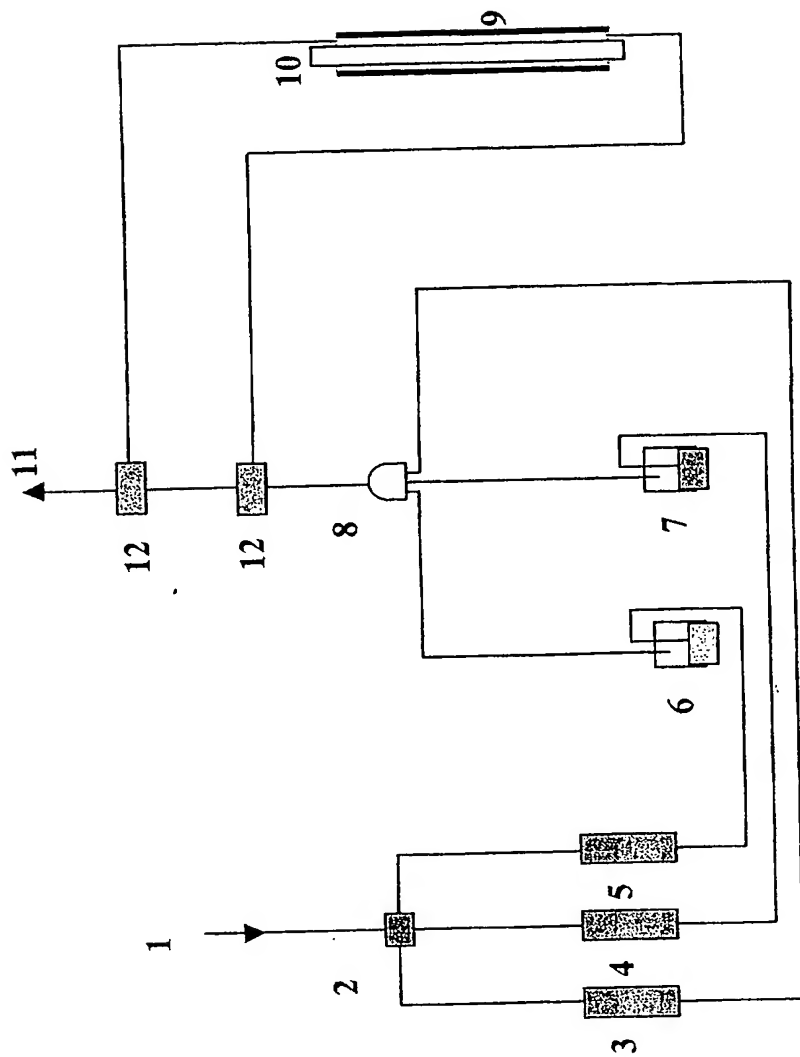
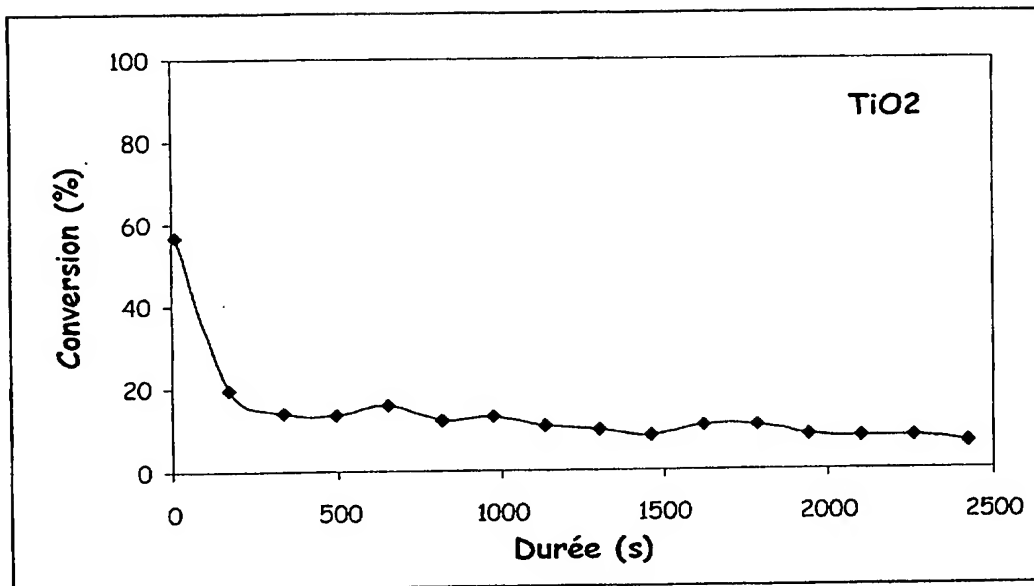
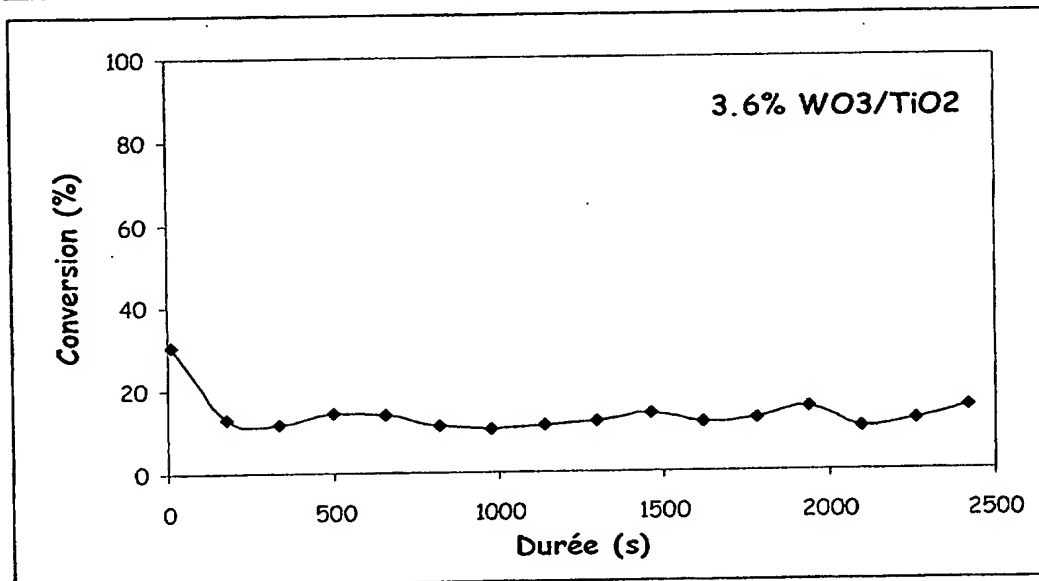
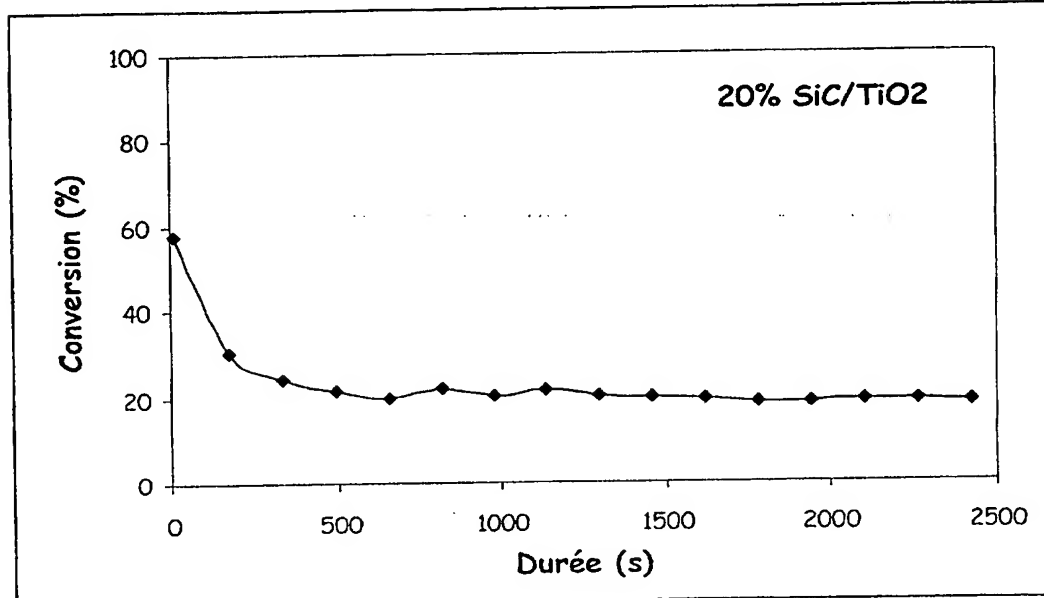
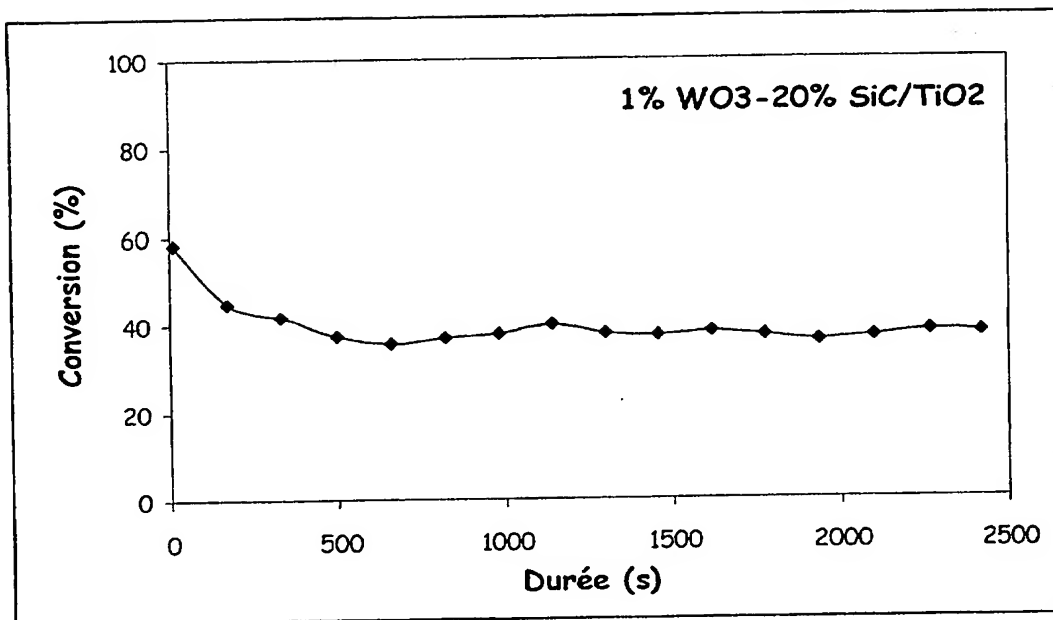
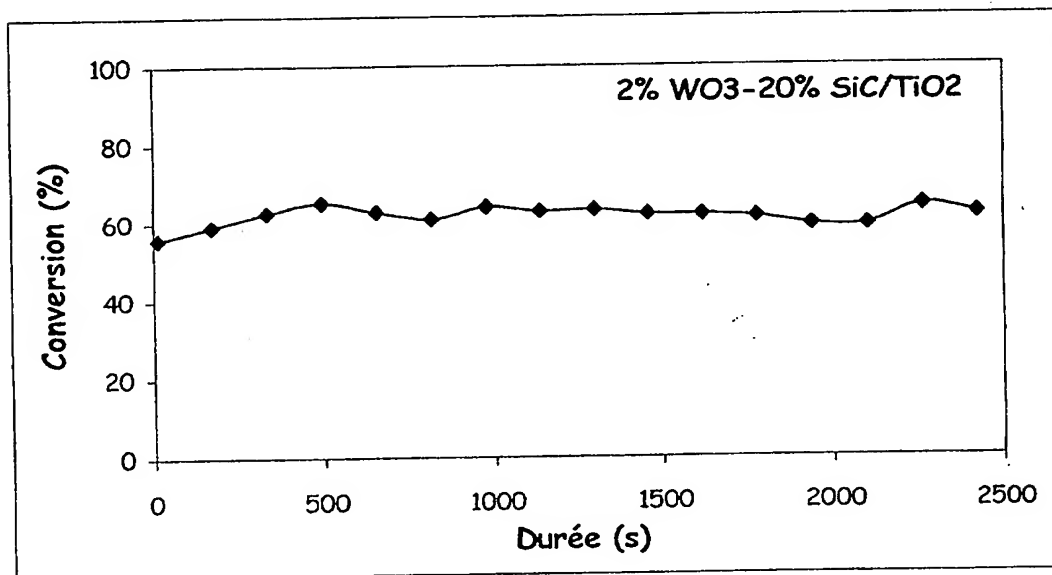
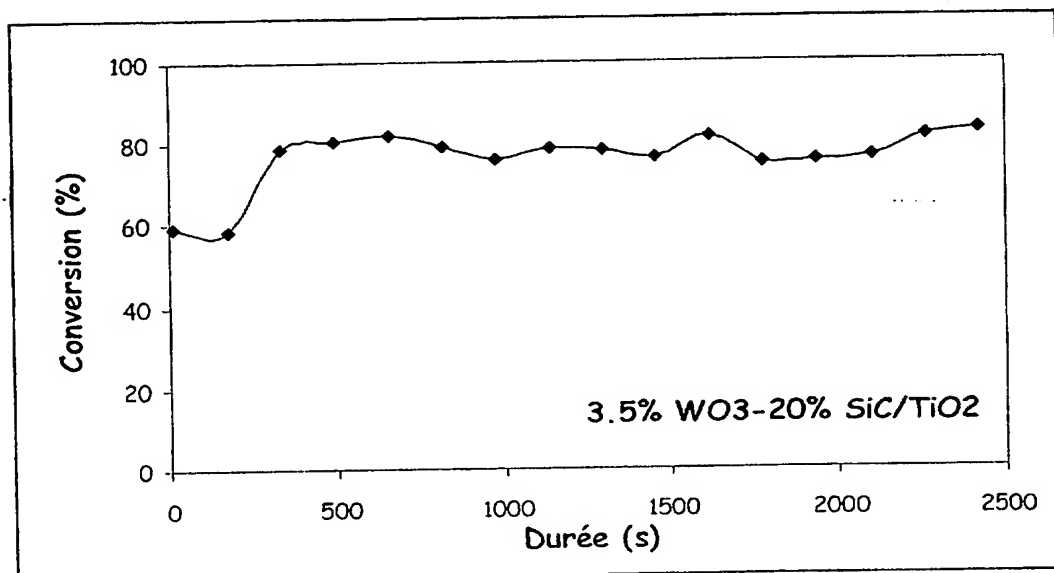
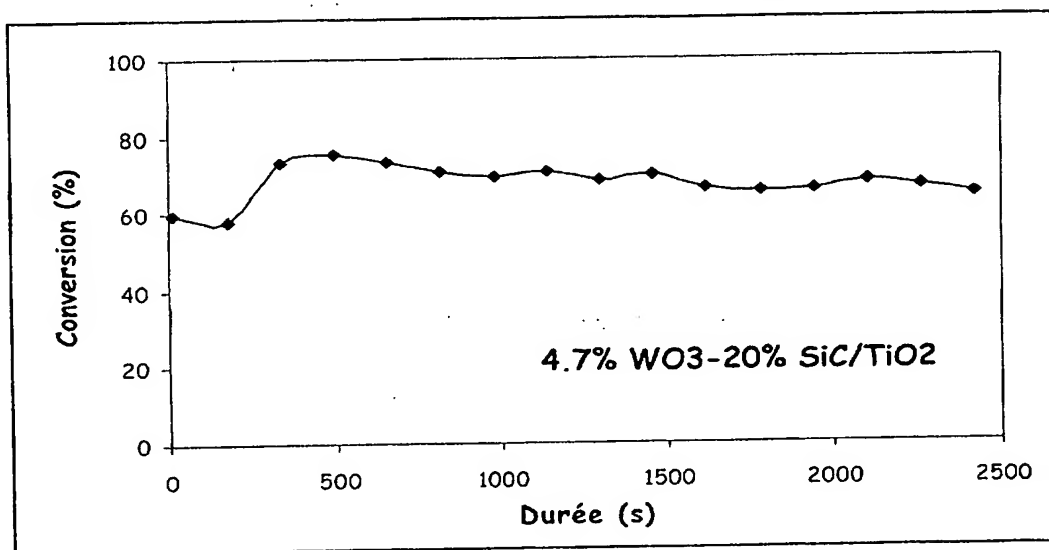
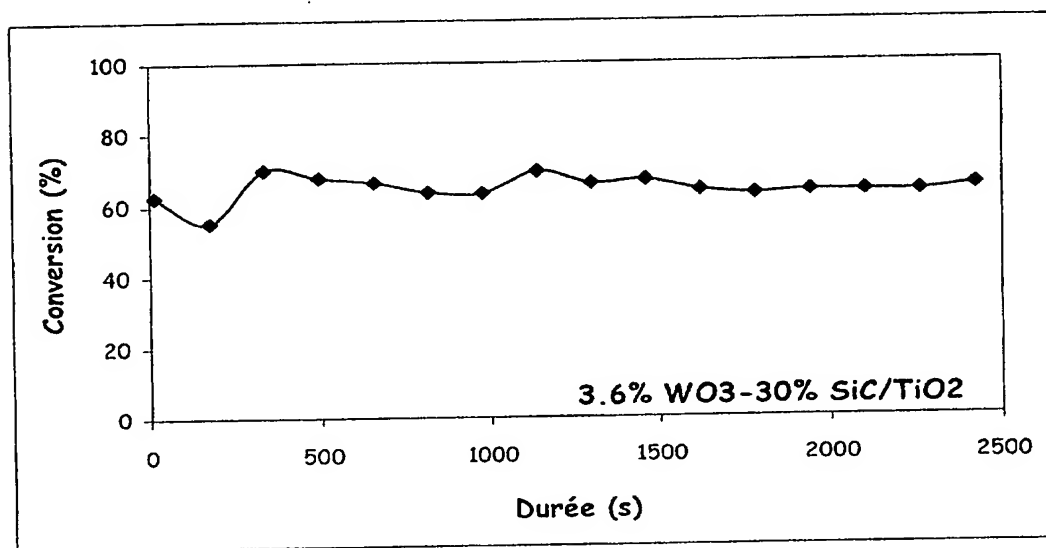
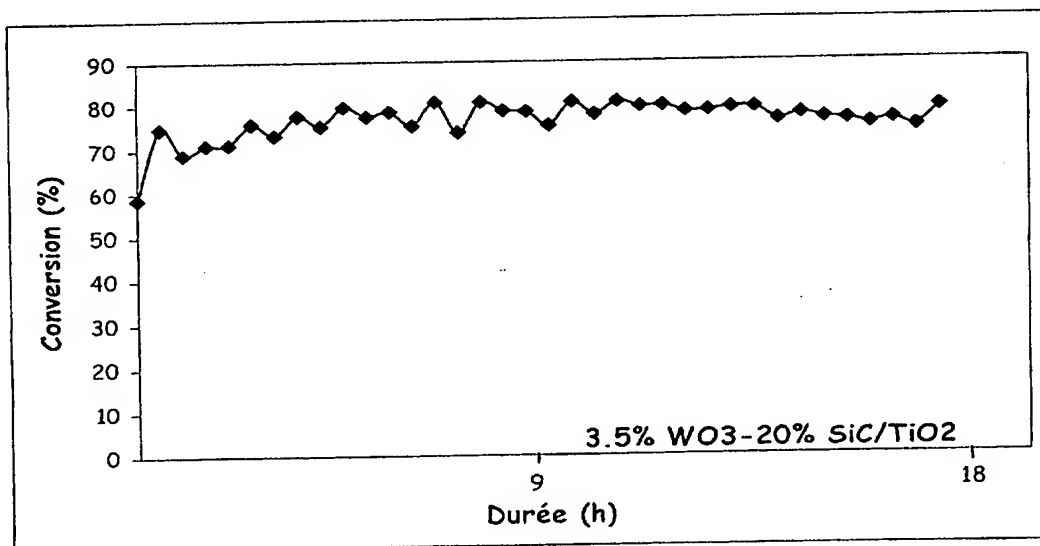


FIG 1

FIG 2FIG 3FIG 4

FIG 5FIG 6FIG 7

**FIG 8****FIG 9****FIG 10**

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 66 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 26089

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR 3441 - MPS/NP	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PHOTOCATALYSEUR ET PROCEDE DE PURIFICATION D'EFFLUENTS GAZEUX PAR PHOTOCATALYSE D'OXYDATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PECHINEY Martin Peter SCHMIDT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SPITZER-KELLER	
Prénoms		Valérie	
Adresse	Rue	4 Rue Kurnagel	
	Code postal et ville	67200	STRASBOURG
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BERNHARDT	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	189 Oberweg	
	Code postal et ville	67190	HEILIGENBERG
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PHAM-HUU	
Prénoms		Cuong	
Adresse	Rue	3 Rue des Eglises	
	Code postal et ville	67700	SAVERNES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 29 OCTOBRE 2001 Martin Peter SCHMIDT	

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° . 2 . / . 2 .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR 3441 - MPS/NP	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0113284	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PHOTOCATALYSEUR ET PROCEDE DE PURIFICATRION D'EFFLUENTS GAZEUX PAR PHOTOCATALYSE D'OXYDATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PECHINEY Martin Peter SCHMIDT Immeuble "SJS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GARIN	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	16 Rue du Nideck	
	Code postal et ville	67300	SCHILTIGHEIM
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEDOUX	
Prénoms		Marc J.	
Adresse	Rue	11 Rue d'Ussé	
	Code postal et ville	67000	STRASBOURG
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		LE 29 OCTOBRE 2001 Martin Peter SCHMIDT	